第 51 卷 第 6 期
2015 年 6 月 第 701-712 页
金属学报
ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.51 No.6
Jun. 2015 pp.701-712

X65钢在含超临界CO_2的NaCl溶液中腐蚀机制的讨论*

魏 亮 庞晓露 高克玮
(北京科技大学材料物理与化学系, 北京 100083)

摘 要 利用高温高压反应釜研究了X65管线钢在含有超临界CO_2 (supercritical CO_2, SC CO_2)的3.5%NaCl溶液、去离子水以及溶解有NaCl溶液的超临界CO_2相中的腐蚀行为. 结果表明, Cl^-的存在导致X65钢在含有饱和SC CO_2的NaCl溶液中的腐蚀速率显著升高, 腐蚀产物膜的晶粒形貌发生改变. X65钢在超临界CO_2相中的腐蚀速率远远低于在NaCl溶液中的腐蚀速率, 但出现局部腐蚀. X65钢在含有SC CO_2的NaCl溶液中的腐蚀分为3个阶段: 第一个阶段为基体快速溶解阶段, 表面没有$FeCO_3$生成; 第二阶段为$FeCO_3$开始沉积阶段, 形成的$FeCO_3$腐蚀产物膜不完整, 增大了阴极还原反应面积, 导致腐蚀加速; 第三阶段为腐蚀产物膜保护阶段, 形成的腐蚀产物膜致密性逐渐提高, 保护性好, 但Cl^-仍然可以穿过腐蚀产物膜到达膜基界面, 从而加速钢的腐蚀. 建立了普通管线钢在含Cl^-溶液中的超临界CO_2腐蚀模型.

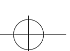
关键词 CO_2腐蚀, 超临界CO_2, X65钢, Cl^-, 腐蚀机制
中图法分类号 TG172.9 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)06-0701-12

CORROSION MECHANISM DISCUSSION OF X65 STEEL IN NaCl SOLUTION SATURATED WITH SUPERCRITICAL CO_2

WEI Liang, PANG Xiaolu, GAO Kewei
Department of Materials Physics and Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083
Correspondent: GAO Kewei, professor, Tel: (010)62334909, E-mail: kwgao@yahoo.com
Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51271024) and Beijing Natural Science Foundation Major Project (No.2131004)
Manuscript received 2014-09-04, in revised form 2015-03-16

ABSTRACT In recent years, the corrosion problem of steels under supercritical CO_2/H_2O system in oil/gas production has got more and more attention. The temperature and pressure of some oil wells in China usually exceed 120 ℃ and 100 MPa, where CO_2 is in supercritical state. To transportation easier and cost reduction, the oil/gas in pipelines is usually pressured to a high pressure, normally causes CO_2 in supercritical state. The supercritical CO_2 corrosion environment includes CO_2-saturated water and H_2O-saturated CO_2 phases. Moreover, corrosive ions such as Cl^- usually exists in CO_2 corrosion environment, however the influence of Cl^- on corrosion of carbon steel in supercritical CO_2-saturated NaCl solution and NaCl solution-saturated supercritical CO_2 are investigated limited. The corrosion behaviors and corrosion rates of X65 carbon steel exposed in supercritical CO_2-saturated 3.5%NaCl solution, supercritical CO_2-saturated deionized water and NaCl solution-saturated supercritical CO_2 systems were investigated. SEM, EDS and XRD were used to analyze the morphology and characteristic of corrosion product scale on the steel surface. The results show that the addition of Cl^- in supercritical CO_2-satureated water significantly increased the corrosion rate of X65 steel, and modified the $FeCO_3$ grain morphology. The average corrosion rate of X65 steel in NaCl solution-saturated supercritical CO_2 was much lower than in supercritical CO_2-saturated NaCl solution, but in supercritical CO_2 phase X65 steel suffered serious localized corrosion. The corrosion process of X65

* 国家自然科学基金项目 51271024 和北京市自然科学基金重点项目 2131004 资助
收到初稿日期: 2014-09-04, 收到修改稿日期: 2015-03-16
作者简介: 魏 亮, 男, 1987年生, 博士生
DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00491



steel in supercritical CO_2-saturated NaCl solution could be divided into three stages: the first was the active dissolution stage, the surface of X65 steel was corroded inhomogeneous due to the competitive adsorption between Cl^- and H_2CO_3, HCO_3^-, and Fe_3C as well as some lumpish matrix were residued on steel surface; the second was the initiation stage of $FeCO_3$ precipitation, Cl^- postponed the precipitation of $FeCO_3$, the $FeCO_3$ scale formed in this period was incomplete, and increased the area of cathodic reaction subsequently the corrosion rate; the last was the protective stage of $FeCO_3$ corrosion scale, the corrosion product scale formed in this period was denser and provided better protectiveness to X65 steel matrix, however Cl^- could pass this scale and reach the scale/matrix interface, resulted in the corrosion rate of X65 steel keeping at a higher value than in deionized water environment. The corrosion model of normal pipelines was developed to better understand the corrosion mechanism in supercritical CO_2-saturated Cl^--containing solution.

KEY WORDS CO_2 corrosion, supercritical CO_2, X65 steel, Cl^-, corrosion mechanism

CO_2腐蚀一直是困扰石油和天然气工业发展的严重问题之一[1,2]. CO_2溶于H_2O会形成H_2CO_3, 对钢铁有极强的腐蚀性. 在相同pH值下, H_2CO_3对钢铁的腐蚀性比HCl和HNO_3还要严重. 碳钢的CO_2腐蚀是一个电化学反应过程, 包括Fe的阳极溶解和H的阴极还原, 总的反应如下[3]:

$$Fe + CO_2 + H_2O \rightarrow FeCO_3 + H_2 \tag{1}$$

其中阳极反应为Fe的溶解:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \tag{2}$$

主要的阴极还原反应为:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \tag{3}$$

$$2H_2CO_3 + 2e^- \rightarrow 2HCO_3^- + H_2 \tag{4}$$

$$2HCO_3^- + 2e^- \rightarrow 2CO_3^{2-} + H_2 \tag{5}$$

Nesic等[3,4]认为, 在pH<4条件下, 阴极还原反应以H^+的还原为主(反应(3)); 在pH>4条件下, 阴极还原反应以H_2CO_3和HCO_3^-的还原为主(反应(4)和(5)); 而在pH>5且非常低的CO_2分压条件时, H_2O中H的直接还原才会变得重要.

当温度和压力超过CO_2的临界温度(31.1 ℃)和临界压力(7.38 MPa)后, CO_2由气态转变为超临界状态[5]. 随着深层油气田的开发, 以及注CO_2提高原油(气)采收率(EOR, EGR)技术的应用, 碳钢在超临界CO_2(SC CO_2)与H_2O等杂质共存时的腐蚀问题越来越受到关注. 实际上, 在中国的一些深层油井(6000~7000 m)中, 温度和压力会超过120 ℃和100 MPa[6], 此时CO_2处于超临界状态, 碳钢面临着严重的腐蚀问题. 在油气输送过程中, 为了便于输送并且节省成本, CO_2往往会被压缩到一定的压力(通常为超临界状态)[7], 因此, X65和X70钢等常用管线碳钢也会面临着超临界CO_2腐蚀问题, 同时油气中掺杂的含有侵蚀性离子(尤其是Cl^-)的水溶液会进一步促进碳钢的腐蚀. 在天然气的开采和输送过程中, 天然气/CO_2混合气体中含H_2O量较小, 碳钢所处腐蚀环境为溶解有H_2O的超临界CO_2相; 在原油的开采和输送过程中, 含H_2O量较多, 碳钢底部所处腐蚀环境为溶解有超临界CO_2的H_2O相. 另外, 在碳捕获与存储(CCS)过程中, 由于捕获的CO_2中不可避免的存在H_2O等杂质, 随着输送过程中温度和压力的波动, 在管道的低洼部分会有液态水形成, 使输送管线遭受超临界CO_2两相(液态水凝结区域H_2O为主相, 其余区域超临界CO_2为主相)腐蚀[8]. Choi和Nesic[5]研究了CO_2和H_2O的相互溶解度, 发现当CO_2由气态转变为超临界状态时, CO_2在H_2O中的溶解度会急剧增加, 从而使溶液中H_2CO_3, HCO_3^-和H^+浓度增加. 在8 MPa (超临界CO_2)时纯H_2O的pH值为3.14, 而在0.1 MPa (气态)时纯H_2O的pH值为4.05, 较低的pH值会促进阴极还原反应(3)的进行, 从而促进钢的腐蚀. 酸性强的环境会加速钢的腐蚀, 并且不利于腐蚀产物膜的生成. 在8 MPa时纯H_2O中H_2CO_3的浓度为2.68×10^{-3} mol/L, 远大于在0.1 MPa下的H_2CO_3浓度(0.044×10^{-3} mol/L), 从而导致阴极还原反应(4)的反应速率增加. 因此, 在超临界CO_2条件下, 溶液中参加阴极还原反应离子的浓度会远高于在低压CO_2条件下. Zhang等[9]研究发现, 在腐蚀初期, X65钢在含有超临界CO_2的去离子水中的腐蚀速率比在低压(1 MPa)下的腐蚀速率大3倍. Choi等[5,10]和Cui等[6,11]也发现在超临界CO_2环境中, 钢的腐蚀速率大于10 mm/a. 当超临界CO_2中没有H_2O或含有少量H_2O时(含量小于其在超临界CO_2中的溶解度), 钢基本不腐蚀[12,13]; 但当超临界CO_2中H_2O的含量超过其在超临界CO_2相中的溶解度时, 除了溶解在超临界CO_2相中的H_2O, 还会有独立的液态水相存在于超临界CO_2/H_2O系统中, 这部分独立的液态水相会在钢表面形成一层水膜, 使钢遭受腐蚀[14].

在高压油气输送过程中(CO_2处于超临界状态), 油气中通常含有溶解有侵蚀性离子的水溶液. 通过CCS技术向地底含水层等存储地点注入CO_2时, 含有NaCl的地下水会进入到碳钢管壁内部, 形成含有饱和超临界CO_2的NaCl溶液, 与管道接触后造成管道的超临界CO_2腐蚀[15]. Cl^-对钢腐蚀的影响一直是CO_2腐蚀过程中一个不可忽视的问题. Liu等[16]发现, 碳钢的腐蚀速率随Cl^-含量的增加先增大后减小, 在Cl^-含量为25 g/L时最大; Cl^-的存在会破坏腐蚀产物膜并且改变腐蚀产物膜的形貌. 陈长风等[17]研究发现, Cl^-对钢在CO_2腐蚀过程中的阳极和阴极电化学反应都会产生影响; Cl^-会在碳钢表面膜基界面处富集, 促进点蚀的形成. 钢表面的腐蚀产物膜对钢基体的腐蚀行为有重要的影响, 致密的腐蚀产物膜会降低钢的腐蚀速率, 疏松多孔的腐蚀产物膜反而会促进钢的腐蚀. Schmitt[18]研究发现, 在室温条件下, Cl^-会通过降低溶液中CO_2溶解度而抑制CO_2腐蚀. 因此, 研究Cl^-对CO_2腐蚀环境中钢的腐蚀行为的影响, 可以更好地探究钢的腐蚀机制, 预测钢的服役寿命. 然而, 关于Cl^-对钢腐蚀的影响都是集中在低压CO_2条件下, 在超临界CO_2环境中Cl^-对钢的腐蚀行为的研究还非常匮乏.

本工作采用高温高压反应釜研究了X65碳钢在含有超临界CO_2的3.5%NaCl (质量分数)溶液、去离子水以及溶解有NaCl溶液的超临界CO_2相中的腐蚀行为, 为诠释钢在超临界CO_2条件下的腐蚀机制提供依据.

1 实验方法

实验选用的材料为X65碳钢, 其化学成分(质量分数, %)为: C 0.1, Si 0.31, Mn 1.48, Fe余量. 试样尺寸为10 mm×10 mm×3 mm, 实验前试样表面由SiC水磨砂纸逐级打磨至800号, 经丙酮除油, 酒精干燥, 用电子天平称重, 然后将样品固定在聚四氟乙烯夹具上. 试样只留一个10 mm×10 mm面暴露于腐蚀介质中, 其余表面均用704硅胶密封. 每组实验有6个平行试样.

CO_2腐蚀实验在磁力驱动高温高压反应釜中进行, 实验温度为80 ℃, 实验压力分别为1.0和9.5 MPa, 浸泡时间分别为0.5, 2, 7, 12, 24, 50, 96和168 h. 实验采用的溶液分别为去离子水和3.5%NaCl溶液, 实验前, 溶液用高纯CO_2除氧8 h, 随后快速倒入反应釜中, 装样密封, 继续通高纯CO_2除氧2 h, 升温升压到实验规定的温度和压力, 开始计时. 所有CO_2腐蚀实验均在静态条件下进行, 超临界CO_2条件下的暴露实验分别在溶解有饱和CO_2的液相和溶解有饱和溶液的超临界CO_2相中进行.

实验结束后, 利用Evo18型扫描电镜(SEM)观察试样表面腐蚀产物膜的表面和截面微观形貌, 用Bruker型能谱仪(EDS)和D/MAZ-RB型X射线衍射(XRD)分析腐蚀产物膜的成分和结构, 用MTS Nano Indenter XP型纳米压痕仪测量腐蚀产物膜的弹性模量E. 每组实验后取3个试样用去膜溶液清洗表面的腐蚀产物膜, 电子天平称重后用下式计算均匀腐蚀速率:

$$c=\frac{8.76\times10^4\Delta m}{S\rho t} \tag{6}$$

式中, c为钢的均匀腐蚀速率, mm/a; Δm为失重, g; S为暴露面, cm^2; ρ为钢的密度, g/cm^3; t为浸泡时间, h. 利用SEM观察去膜后试样表面形貌.

2 实验结果及讨论

2.1 Cl^-对X65钢在SC CO_2环境中腐蚀行为的影响

2.1.1 X65钢在不同条件下的均匀腐蚀速率

X65钢在超临界CO_2 (9.5 MPa)和低CO_2分压(1.0 MPa)条件下分别在去离子水[9]和3.5%NaCl溶液中浸泡0.5和96 h的腐蚀速率如表1所示. X65钢浸泡在NaCl溶液中的腐蚀速率均远大于浸泡在去离子水中的腐蚀速率, 说明Cl^-的存在会导致钢在超临界CO_2环境中的腐蚀速率显著升高. 当去离子水中含有

表1 X65钢在80 ℃, 压力为9.5和1.0 MPa条件下在去离子水和NaCl溶液中浸泡0.5和96 h的腐蚀速率

Table 1 Corrosion rates of X65 steel immersed in deionized water and NaCl solution at 80 ℃, 9.5 and 1.0 MPa for 0.5 and 96 h

(mm/a)

CO_2 pressure / MPa	Immersion time / h	Deionized water[9]	NaCl solution
9.5	0.5	28.3 (±1.4)	90.0 (±7.4)
	96	7.4 (±0.5)	13.5 (±1.8)
1.0	0.5	17.2 (±1.0)	44.4 (±0.2)
	96	1.8 (±0.2)	7.5 (±1.1)

NaCl时, 在腐蚀初期(浸泡0.5 h后), 即使在1.0 MPa条件下, X65钢的腐蚀速率也要远大于9.5 MPa去离子水中的腐蚀速率, 表明大量Cl^-的加入对碳钢腐蚀的促进作用要大于CO_2分压升高导致的腐蚀加速. 在Cl^-存在的条件下, 裸钢的阳极反应并不是简单的如式(2)所描述的反应过程, 而是遵循Ikeda等[19]提出的阳极反应机理:

$$Fe + Cl^- + H_2O = \left[FeCl(OH)\right]^-_{ad} + H^+ + e^- \quad (7)$$

$$\left[FeCl(OH)\right]^-_{ad} \rightarrow FeClOH + e^- \quad (8)$$

$$FeClOH + H^+ = Fe^{2+} + Cl^- + H_2O \quad (9)$$

Cl^-与H_2CO_3, HCO_3^-存在竞争吸附, 大量的Cl^-会优先吸附在钢基体表面, 通过反应式(7)~(9)催化钢的阳极活性溶解, 从而加速腐蚀. 此外, Cl^-的存在还会影响阴极还原反应: 一方面, 由于过量的Cl^-占据钢表面, 减少了H_2CO_3和HCO_3^-参与还原反应的面积, 使阴极还原反应速率降低; 另一方面, Cl^-的加入提高了溶液的离子强度, 降低CO_2在水中的溶解度[16,20], 从而降低溶液中H_2CO_3, HCO_3^-和H^+的浓度, 抑制阴极还原反应的进行, 降低腐蚀速率. 然而对比1.0或9.5 MPa条件下钢在去离子水和NaCl溶液中浸泡0.5 h的腐蚀速率可得出, Cl^-对阳极活性溶解的催化作用远大于对阴极还原反应的抑制作用. 因此随着Cl^-的加入, X65钢的腐蚀速率显著增加.

X65钢在不同压力不同溶液中浸泡96 h后的腐蚀速率规律与浸泡0.5 h后相似, 但是腐蚀速率相对于浸泡0.5 h降低, 这与试样表面生成了具有保护性腐蚀产物膜有关.

2.1.2 X65钢在去离子水中腐蚀后的腐蚀产物膜形貌 X65钢的微观组织如图1所示, 主要由多边形铁素体和少量粒状贝氏体组成. X65钢在1.0和9.5 MPa压力下去离子水中浸泡0.5 h后的表面形貌[9]以及在1.0 MPa压力下去离子水中浸泡96 h后形成的腐蚀产物膜的表面和截面微观形貌如图2所示. 从图2a和b可以看出, X65钢在2种不同压力下浸泡0.5 h后试样表面平整, 划痕清晰可见, 在9.5 MPa条

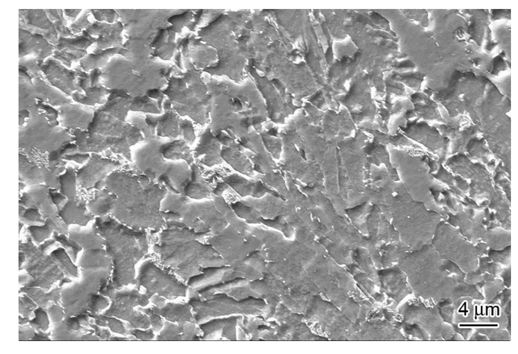


图1 X65钢的微观组织

Fig.1 Microstructure of X65 steel

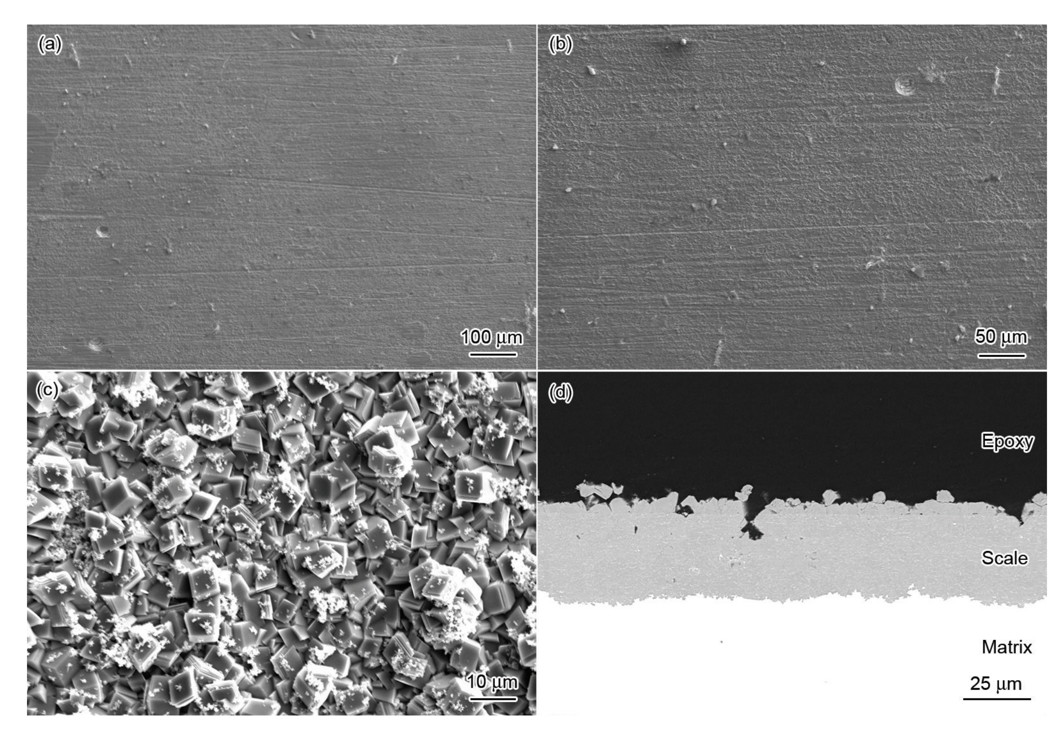


图2 X65钢在80 ℃, 1.0和9.5 MPa下在去离子水中浸泡0.5和96 h后形成的腐蚀产物膜的表面和截面形貌

Fig.2 Surface (a~c) and cross-section (d) morphologies of corrosion product scale on X65 steel immersed in deionized water for 0.5 and 96 h immersion at 80 ℃, 1.0 and 9.5 MPa

(a) 1.0 MPa, 0.5 h[9] (b) 9.5 MPa, 0.5 h (c, d) 1.0 MPa, 96 h

件下可以观察到基体表面有轻微的腐蚀痕迹. 浸泡 96 h 后, 在 2 种不同压力条件下的试样表面均覆盖有一层形状规则的多面体型颗粒状腐蚀产物 $FeCO_3$, 低压下形成的表面腐蚀产物膜致密性较超临界 CO_2 下形成的高. 由腐蚀产物膜的截面形貌(图 2c)可以看出, 在低压 CO_2 条件下, $FeCO_3$ 腐蚀产物膜由双层膜构成; 而在超临界 CO_2 状态下, 腐蚀产物膜分层不明显且致密性差[9]. 这主要与 $FeCO_3$ 沉积速率以及溶液的 pH 值有关.

在 pH<4 时, H^+ 的还原为主要的阴极还原反应, pH 值会直接影响碳钢的腐蚀速率. 但是, pH 值更重要的作用是间接影响 $FeCO_3$ 腐蚀产物膜的形成条件. Dugstad[21] 的研究表明, 随压力的升高和 pH 值的降低, 达到 $FeCO_3$ 饱和度所需要的 Fe^{2+} 的浓度增加. Tanupabrungsun 等[22] 发现, 在 80 ℃, pH=4 的溶液中碳钢表面没有 $FeCO_3$ 生成, 而 pH=6 的溶液中碳钢表面生成了一层较致密的 $FeCO_3$ 腐蚀产物膜. 这是因为低 pH 值的溶液中 $FeCO_3$ 的溶解度大, 最终导致 $FeCO_3$ 沉积速率降低; 同时 $FeCO_3$ 在低 pH 值下不稳定, 容易分解, 反应如下:

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \Leftrightarrow FeCO_3 \tag{10}$$

因此, 在含有饱和 SC CO_2 的去离子水中, 由于其 pH 值比低压下低, $FeCO_3$ 的沉积速率低, 从而使得碳钢表面生成的腐蚀产物膜致密性较差.

2.1.3 X65 钢在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀后腐蚀产物膜的形貌　X65 钢在 9.5 和 1.0 MPa 条件下在 NaCl 溶液中浸泡 0.5 和 96 h 后的表面和截面形貌如图 3 所示. XRD 结果(图 4)表明, 浸泡 96 h 形成的腐蚀产物均为 $FeCO_3$. 腐蚀 0.5 h 后, 2 种不同压力下 X65 钢表面均出现了不同程度的腐蚀, 比在去离子水中的腐蚀严重. 从截面形貌可以看出, 在 9.5 MPa 腐蚀后的基体表面更加凹凸不平, 这可能与 Cl^- 和 H_2CO_3, HCO_3^- 等的竞争吸附有关. 在 1.0 MPa 条件下, 由于溶液中参加阴极还原反应的粒子(H_2CO_3, HCO_3^- 和 H^+)少, 基体表面主要由 Cl^- 吸附, 腐蚀较均匀. 而在 9.5 MPa 条件下, 溶液中参加阴极还原反应的粒子大量增加, 与 Cl^- 的竞争吸附更加激烈, 减小了 Cl^- 在钢表面的吸附面积并使其在吸附区域的浓度增加, 从而加速了局部活性溶解, 造成基体表面腐蚀不均匀性加剧. 腐蚀 96 h 后, 与去离子水中形成的腐蚀产物膜相比, 在 NaCl 溶液中形成的 $FeCO_3$ 晶粒大而且形状不规则, 但堆积更加紧密. 如图 3h 所示, 在 9.5 MPa NaCl 溶液中形成的腐蚀产物膜为明显的双层膜: 外层膜为纯 $FeCO_3$ 膜; 内层膜的形貌与在低压下 NaCl 溶液中以及去离子水中形成的腐蚀产物膜均不同, 在致密的 $FeCO_3$ 膜中间夹杂着与基体颜色相同的块状物. 对比块状物与 X65 钢基体的 EDS 分析结果发现, 两者内部含有的元素成分以及含量(质量分数)均相同(块状物: Fe 88.45%, C 8.64%, Mn 2.91%; 基体: Fe 88.55%, C 8.62%, Mn 2.83%), 表明这些块状物为 X65 钢局部溶解后剥落的基体. 在超临界 CO_2 腐蚀初期, 由于附着有 Cl^- 的基体区域腐蚀更快, 导致未溶解的 Fe_3C 和基体腐蚀较慢的区域(覆盖有 H_2CO_3, HCO_3^- 和 H^+)剥落, $FeCO_3$ 容易在剥落的块状物上形核长大, 从而渐渐包裹住剥落部分, 导致它们溶解速率降低, 最终保留在内层产物膜中.

对比超临界条件下 X65 钢在去离子水和 NaCl 溶液中形成腐蚀产物膜的形貌可以看出, 在 NaCl 溶液中形成的腐蚀产物膜更加致密, 这与 Cl^- 对 $FeCO_3$ 沉积速率的影响密切相关. $FeCO_3$ 的沉积过程包括形核和长大 2 个方面. 一般认为[23], 晶粒的形核和长大与 $FeCO_3$ 的相对过饱和度 σ 有关: 晶粒的形核速率与相对过饱和度成指数关系; 晶粒的生长速率与相对过饱和度成线性关系. 因此, 在较低的过饱和度下 $FeCO_3$ 的生长由长大控制, 在高的过饱和度下 $FeCO_3$ 的生长由形核控制. 在 CO_2 腐蚀初期, 由于 $FeCO_3$ 的过饱和度较低, 碳钢表面 $FeCO_3$ 腐蚀产物膜的沉积速率往往受晶粒长大速率控制[24]. $FeCO_3$ 的过饱和度 S 和相对过饱和度 σ 计算公式如下所示:

$$S = \frac{[Fe^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_{sp}} \tag{11}$$

$$\sigma = \frac{Q - Q_{eq}}{Q_{eq}} = S - 1 \tag{12}$$

式中, Q 为溶液中任一瞬间 $FeCO_3$ 的浓度, Q_{eq} 为溶液中 $FeCO_3$ 的平衡溶解度, K_{sp} 为 $FeCO_3$ 的溶度积常数, 与溶液的温度和离子强度有关[25]:

$$\lg K_{sp} = -59.3 - 0.041T + \frac{2.2}{T} + 24.6\lg T + 2.5I^{0.5} - 0.66I \tag{13}$$

式中, T 为热力学温度, K; I 为离子强度, mol/L.

不同的学者们提出了不同的 $FeCO_3$ 沉积速率计算公式[26,27]:

$$R_{prec} = A\exp(54.8 - \frac{123000}{RT})K_{sp}\left(S^{0.5} - 1\right)^2 \tag{14}$$

$$R_{prec} = A\exp(52.4 - \frac{119800}{RT})K_{sp}(S - 1)\left(1 - S^{-1}\right) \tag{15}$$

式中, R_{prec} 为 $FeCO_3$ 沉积速率, kmol/(m^2·s); A 为单位体积内可用于 $FeCO_3$ 沉积的表面积, m^{-1}; R 为理想气体常数, J/(mol·K).

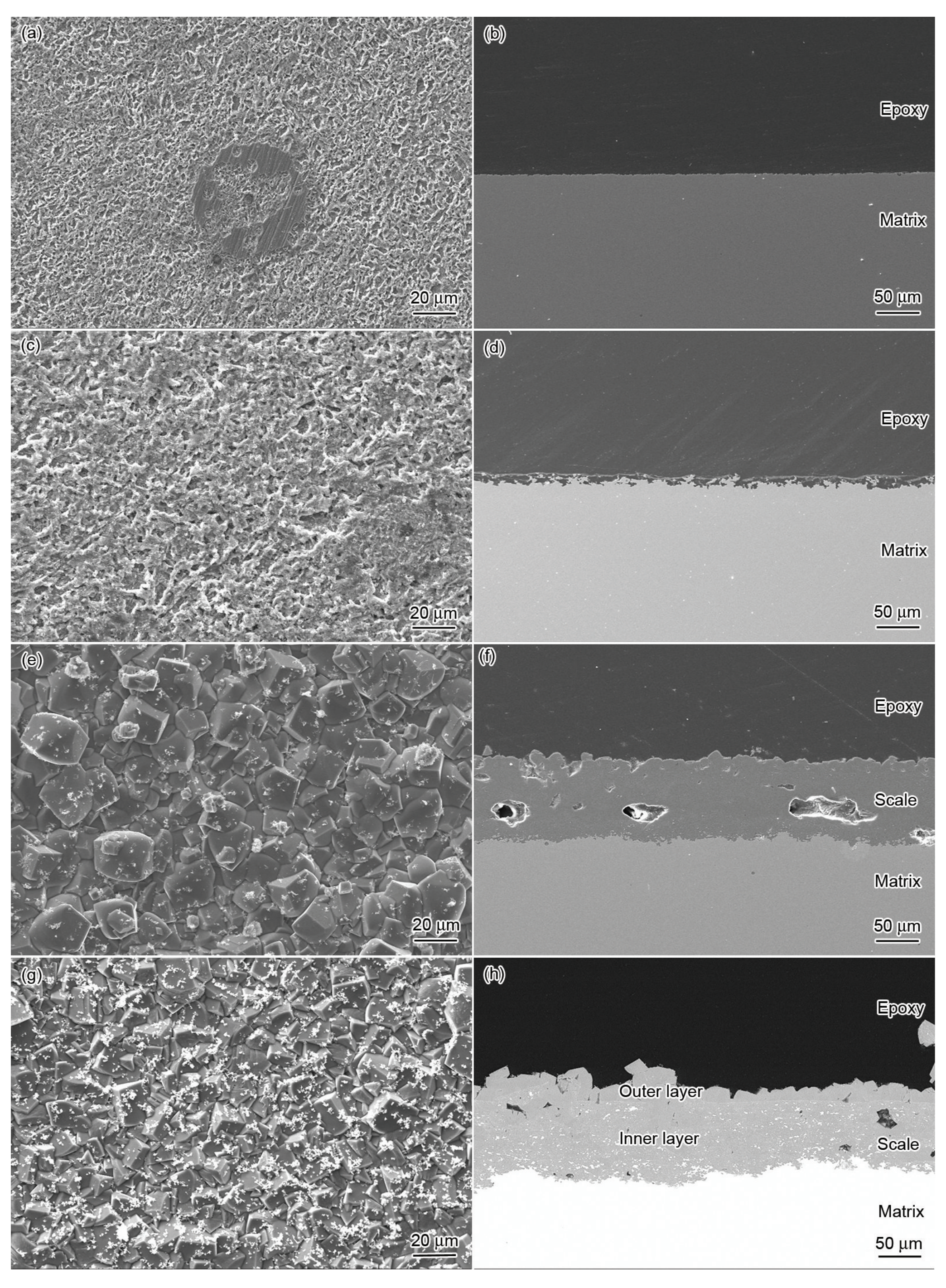


图3 X65钢在80 ℃, 9.5和1.0 MPa下NaCl溶液中浸泡0.5和96 h后的表面和截面形貌

Fig.3 Surface (a, c, e, g) and cross-section (b, d, f, h) morphologies of X65 steel immersed in NaCl solution at 80 ℃, 1.0 MPa for 0.5 h (a, b), 9.5 MPa for 0.5 h (c, d), 1.0 MPa for 96 h (e, f) and 9.5 MPa for 96 h (g, h)

在80 ℃, R_{prec}受S和I的共同影响, 随S和I的增加, R_{prec}增大. Cl^-会使溶液的离子强度 (3.5%NaCl: I≈0.6 mol/L; 去离子水: I≈0.0006 mol/L)增加, 从而使K_{sp}有所增加. 然而, Cl^-对S的影响更大, 从表1可以看出, 在腐蚀初期, X65钢在NaCl溶液中的腐蚀速率是在去离子水中的3倍, 这就导致了大量的Fe^{2+}被释放到溶液中, 为了保持溶液的电中性, 溶液中会产生更多的CO_3^{2-}. 因此, $FeCO_3$在NaCl溶液中的过饱和度远大于在去离子水中. 这2个原因增大了$FeCO_3$在NaCl溶液中的沉积速率, 促进致密的腐蚀产物膜的生成. 由于Cl^-的存在提高了溶液的离子强度, 导致CO_2在溶液中溶解度降低, 进而提高了溶液pH值, 而且Fe^{2+}的增多也会使溶液pH值升高[28]. 因此, 溶液表面的$FeCO_3$沉积速率增加, 使得在NaCl

溶液中形成的腐蚀产物膜的外层膜致密且晶粒尺寸较大.

另外, $FeCO_3$腐蚀产物膜具有阴离子选择透过性[29], Cl^-容易穿过腐蚀产物膜到达膜基界面并且在膜基界面富集(浸泡96 h后在膜基界面处的EDS分析可得Cl含量约为10% (质量分数)), 促进基体腐蚀产生更多Fe^{2+}. 在浓度梯度的作用下, Fe^{2+}会向溶液中扩散, 并且在$FeCO_3$腐蚀产物膜的微观通道内与CO_3^{2-}结合生成$FeCO_3$, 使$FeCO_3$腐蚀产物膜更加致密.

2.2 X65钢在超临界CO_2相和液相溶液中的腐蚀行为对比

X65钢在含H_2O的超临界CO_2相中放置96 h后的均匀腐蚀速率(0.8 mm/a)仅为在液相溶液中(14 mm/a)的1/15左右, 但也能说明在含水SC CO_2相中, X65钢确实发生了腐蚀. 图5为X65钢在含H_2O的超临界CO_2相中放置96 h后形成的腐蚀产物膜的表面和截面形貌. 从图5a可以看出, 基本表面有一层致密的晶体状腐蚀产物覆盖, XRD谱(图4)表明

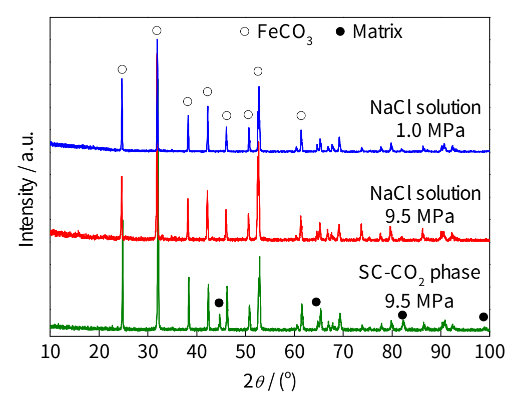


图4　X65钢在不同条件下腐蚀96 h后形成的腐蚀产物膜的XRD谱

Fig.4 XRD spectra of corrosion product scale formed on X65 steel for 96 h with different immersion conditions

这层腐蚀产物为$FeCO_3$. 此外, 在XRD谱中可以观察到基体的衍射峰, 这与腐蚀产物膜的厚度有关.

实际上, 由于温度或者压力的波动, 即使在含H_2O的超临界CO_2相中没有单独的液态水存在, SC CO_2相中也会有水凝结析出[5]. 一旦析出的H_2O在钢基体表面冷凝附着, 会立刻形成一层含有饱和SC CO_2的富水膜, 导致基体发生腐蚀. 然而, 由于富水膜的体积小, $FeCO_3$很容易达到饱和并在基体表面形核长大, 形成一层较致密的腐蚀产物膜(图5a). 然而从截面形貌(图5b)可以看出, 腐蚀产物膜并不均匀, 腐蚀性的溶液会通过腐蚀产物膜薄或者疏松的区域渗透进入膜基界面处进一步腐蚀基体, 造成局部腐蚀. 从浸泡在SC CO_2相中的试样去膜后的表面形貌(图6a)可以清晰地观察到局部腐蚀坑; 而浸泡在NaCl溶液中的试样去膜后的表面形貌虽然不均匀, 但仍然表现为均匀腐蚀的特征, 如图6b所示.

2.3 X65钢在含Cl^-溶液中的超临界CO_2腐蚀机制

X65钢在含有饱和SC CO_2的NaCl水溶液中浸泡不同时间后的试样表面形貌如图3c和g及图7所示. 可见, 浸泡0.5 h后, 基体表面大部分区域凹凸不平现象明显, 少部分区域表面较平整(图3c). 浸泡12 h后基体表面仍没有$FeCO_3$生成, 但表面覆盖有一层腐蚀产物层(图7a). 从图7b可以看到, 浸泡24 h后, 基体表面生成了大量的$FeCO_3$晶粒, 此时形成的腐蚀产物膜不完整, 存在很多孔隙和缺陷. 已有研究[9]表明, 在去离子水中浸泡7 h后$FeCO_3$开始沉积, 比浸泡在NaCl溶液中的X65钢表面$FeCO_3$的沉积开始时间早, 这可能是由于Cl^-吸附在基体表面, 减少了$FeCO_3$在基体表面的形核点, 导致$FeCO_3$沉积延迟. 从浸泡24 h开始, $FeCO_3$腐蚀产物膜的致密性和完整性随浸泡时间的延长迅速增加.

图3d和h及图8为X65钢在含有饱和SC CO_2的NaCl溶液中浸泡不同时间后形成的腐蚀产物膜

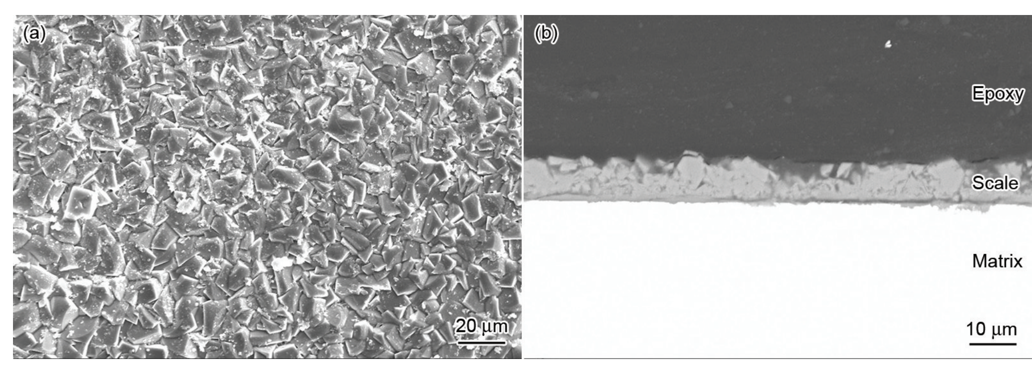


图5　X65钢在含水SC CO_2相中浸泡96 h后形成的腐蚀产物膜的表面和截面形貌

Fig.5 Surface (a) and cross-section (b) morphologies of corrosion product scale on X65 steel in water-saturated SC CO_2 phase after 96 h immersion

的截面形貌. 可见, 浸泡12 h后(图8a), X65钢表面虽然没有$FeCO_3$腐蚀产物膜生成, 但有一层由颜色类似于基体的块状物组成的疏松腐蚀产物层, 结合XRD谱(图9)分析可以确定这层腐蚀产物为Fe_3C和剥落的未溶解基体. 从浸泡24 h形成的腐蚀产物膜截面形貌(图8b)可以看出, $FeCO_3$颗粒并没有形成完整的腐蚀产物膜, 导致仍有大量的基体直接暴露在溶液中. 这种腐蚀产物膜不仅没有保护性, 还会增大阴极面积, 导致腐蚀速率增加. 另外, $FeCO_3$并没有在紧靠基体界面处形成, 而是在疏松的含有Fe_3C和剥落的基体腐蚀层中形成, 如图8c所示. 这一方面说明$FeCO_3$晶粒容易在Fe_3C和剥落的基体区域形核长大, 另一方面也证明了Cl^-在基体表面的吸附会导致$FeCO_3$在基体表面形核变得困难. Dugstad[21]的研究表明, 只有当$FeCO_3$在基体界面处形核长大形成致密的腐蚀产物膜时, 才能对基体产生较好的保护性, 而当腐蚀产物膜与基体的附着力差时, 保护性也差. 此后随浸泡时间的延长, 腐蚀产物膜致密性和保护性增加, 同时腐蚀产物膜内部未溶解的基体也逐渐溶解.

Ramachandran等[30]的计算表明, $FeCO_3$腐蚀产物膜的弹性模量E随膜中孔隙率的增加而降低, 即弹性模量可以反映腐蚀产物膜的致密程度. 从图10中E随浸泡时间的变化关系可以看出, 随浸泡时间的延长, E逐渐增加, 这表明随浸泡时间的延长, 腐蚀产物膜孔隙率降低, 膜越来越致密, 其保护性越

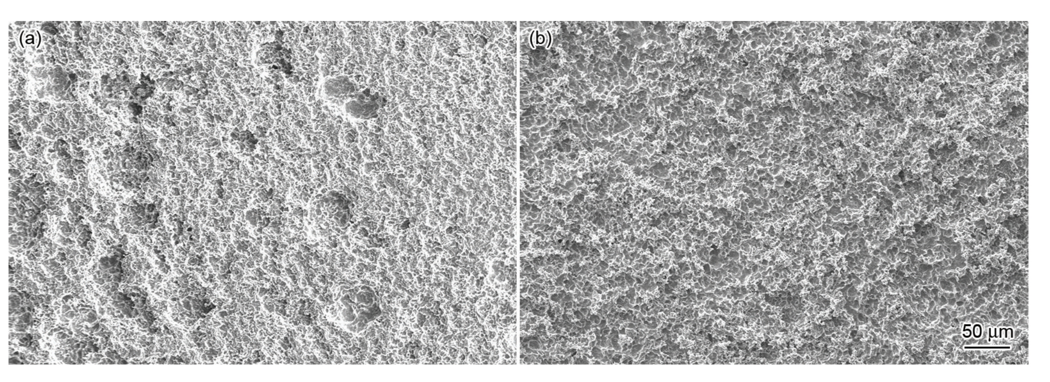


图6 X65钢在SC CO_2相和NaCl溶液相中分别浸泡96 h去膜后的表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of X65 steel immersed in SC CO_2 phase (a) and NaCl solution (b) for 96 h after removing corrosion product scale

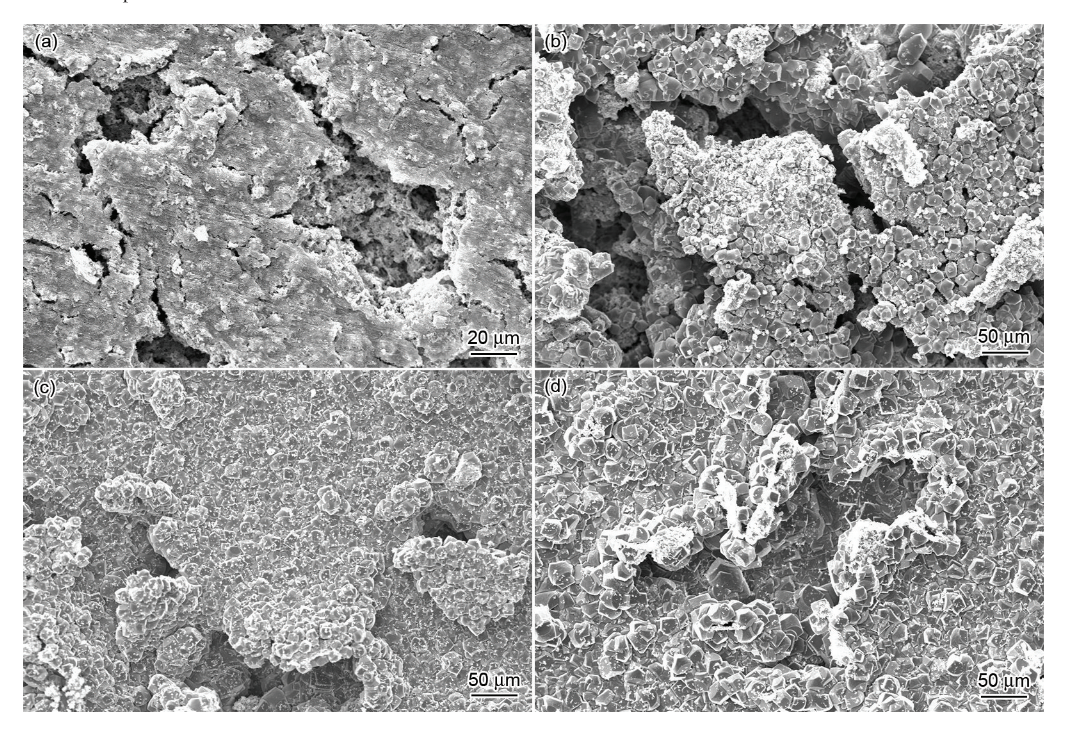


图7 X65钢在含有饱和SC CO_2的NaCl水溶液中浸泡不同时间后的腐蚀产物膜的表面形貌

Fig.7 Surface morphologies of corrosion product scale on X65 steel immersed in NaCl solution saturated with SC CO_2 at 9.5 MPa and 80 ℃ for 12 h (a), 24 h (b), 50 h (c) and 168 h (d)

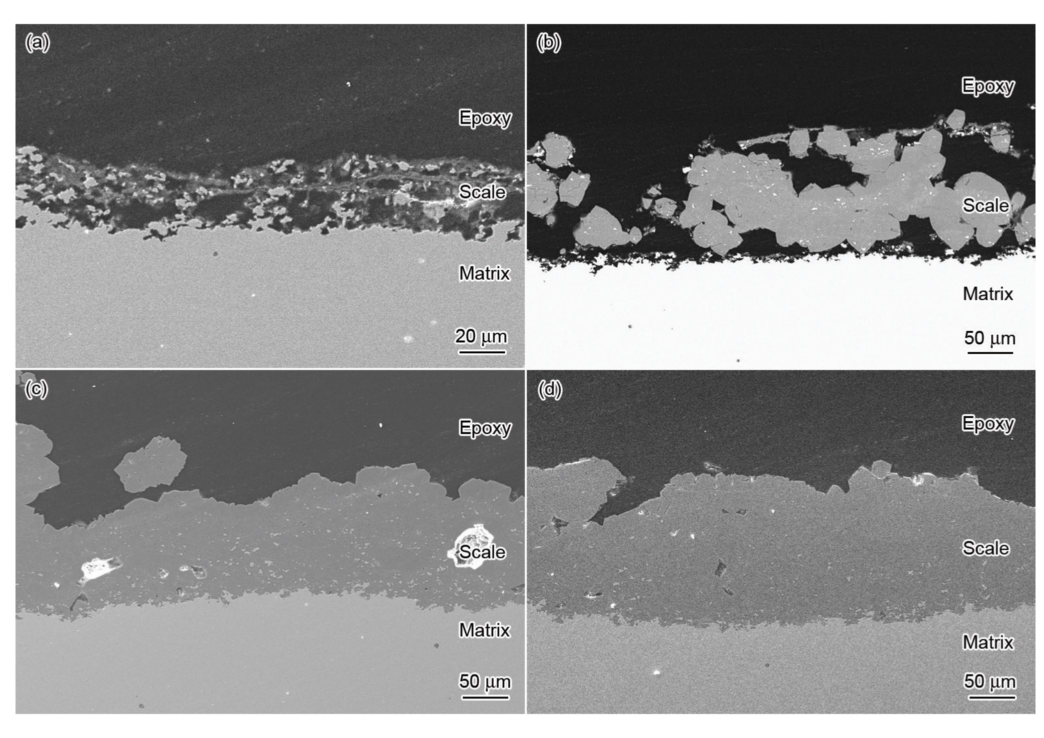


图8 X65 钢在含有饱和 SC CO_2 的 NaCl 水溶液中浸泡不同时间后的腐蚀产物膜的截面形貌

Fig.8 Cross-section morphologies of corrosion product scale on X65 steel immersed in NaCl solution saturated with SC CO_2 at 9.5 MPa and 80 ℃ for 12 h (a), 24 h (b), 50 h (c) and 168 h (d)

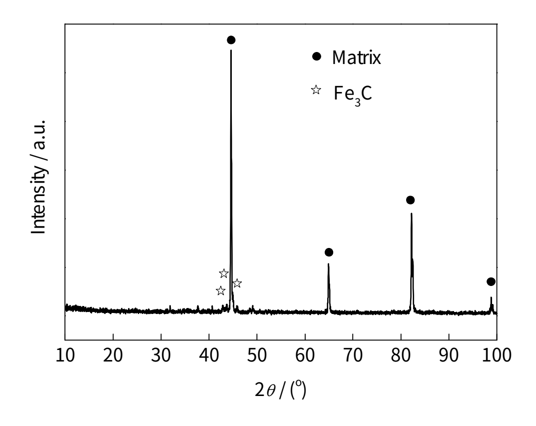


图9 X65 钢在 9.5 MPa 和 80 ℃条件下在 NaCl 溶液中浸泡 12 h 形成的腐蚀产物膜的 XRD 谱

Fig.9 XRD spectrum of corrosion product scale on X65 steel immersed in NaCl solution for 12 h at 9.5 MPa and 80 ℃

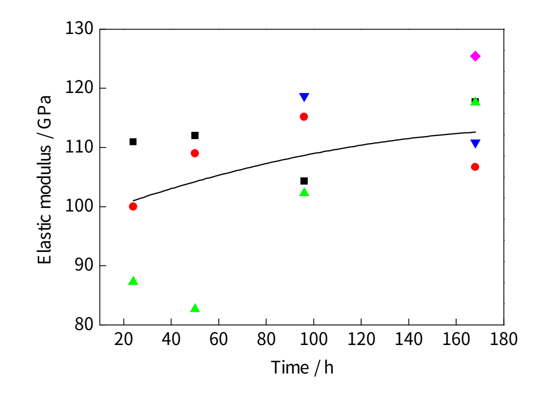


图10 腐蚀产物膜的弹性模量 E 随时间的变化关系

Fig.10 Changes of elastic modulus E of corrosion product scale with immersion time

来越好.

图 11 为 X65 钢在含有饱和 SC CO_2 的 NaCl 溶液中浸泡 50, 96 和 168 h 后在膜基界面处的 Cl^- 分布区域的 EDS 分析以及对应的 Cl^- 含量随浸泡时间的变化关系. 可以看出, 随浸泡时间延长 Cl^- 在膜基界面处逐渐聚集. 这些聚集在膜基界面处的 Cl^- 使 X65 钢始终保持较高的腐蚀速率. 在 Cl^- 聚集区域会有微小的局部腐蚀坑的存在, 但却并不是基体腐蚀最深的区域, 也就是说, Cl^- 在膜基界面处的富集并没有造成明显的点蚀或者局部腐蚀, 基体总体上还是呈现均匀腐蚀. 图 12a 为 X65 钢基体表面去膜后测得的粗糙度随浸泡时间的变化(粗糙度可以表明基体表面的腐蚀状态). 可见, 在 $FeCO_3$ 腐蚀产物膜形成之前(12 h 前), 随浸泡时间的延长, 粗糙度逐渐变大, 基体表面形貌的不均匀性增加. 粗糙度在浸泡 24 h 后有所降低, 此后随浸泡时间延长粗糙度迅速增大. 从图 12b 也可以直观地看出, $FeCO_3$ 腐蚀产物膜形成之前, 基体表面相对平整, 一旦 $FeCO_3$ 腐蚀产物膜开始覆盖基体表面, 腐蚀不均匀性显著增加, 去膜后的基体最大高度差达到了 45 μm. 这是因为

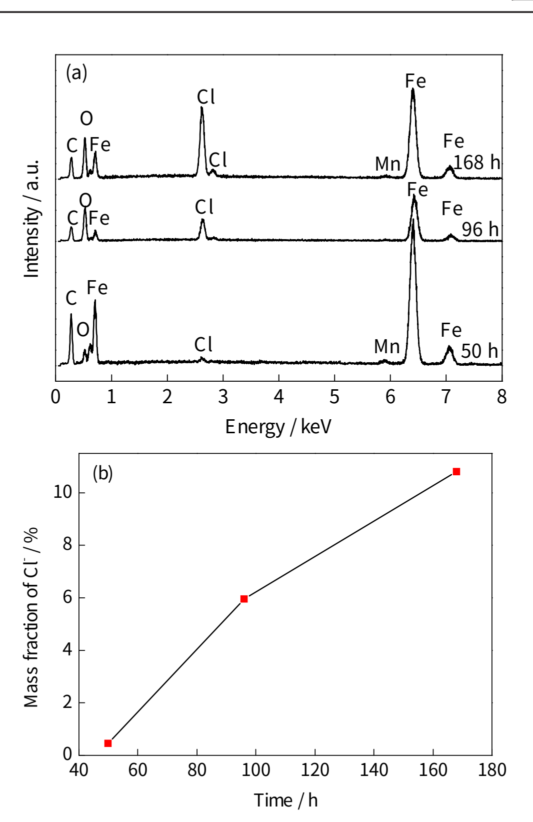


图11 X65钢在含有饱和SC CO_2的NaCl水溶液中浸泡不同时间后的膜基界面富Cl^-区的EDS分析和Cl^-含量随浸泡时间的变化关系

Fig.11 EDS analyses (a) of the Cl^--rich area at scale/matrix interface on X65 steel after immersed in NaCl solution saturated with SC CO_2 for various time and the change of Cl^- content with immersion time (b)

FeCO₃形成之前, 基体处于快速溶解阶段, 腐蚀较均匀; 浸泡24 h时无保护性的$FeCO_3$晶粒的形成显著增加了X65钢的阴极还原反应面积, 使基体局部腐蚀加剧, 从而导致基体表面不均匀程度增加.

图13为X65钢在含有SC CO_2的NaCl溶液以及去离子水[9]中的腐蚀速率随时间的变化关系. 可见, X65钢在NaCl溶液中的腐蚀速率远大于在去离子水中的腐蚀速率. 根据对腐蚀产物膜表面和截面形貌的分析, 结合腐蚀速率的变化趋势, 把X65钢在含有饱和SC CO_2的NaCl溶液中的腐蚀过程分为3个阶段, 其腐蚀机制如图14所示.

阶段I: 0~12 h, 快速溶解阶段. $FeCO_3$未开始沉积, 基体表面大部分区域被Cl^-覆盖, 基体溶解速率快, X65钢的腐蚀速率较高. Cl^-与H_2CO_3, HCO_3^-的竞争吸附使得基体表面腐蚀不均匀, 导致Fe_3C和部分未溶解的基体在表面残留, 形成了一层残留产物层. 这一阶段的腐蚀速率随浸泡时间的延长快速降低.

阶段II: 12~24 h, $FeCO_3$晶粒开始沉积阶段. 由于Cl^-在膜基表面的吸附延缓了$FeCO_3$在基体表面的形核, 同时Fe_3C和块状基体残留物又为$FeCO_3$提供了大量的形核位置, $FeCO_3$开始在残留腐蚀产物层沉积析出, 并形成一层不完整的无保护性的$FeCO_3$腐蚀产物膜. 这层腐蚀产物膜增大了阴极还原反应的面积, 从而使基体腐蚀加速, 所以在这一

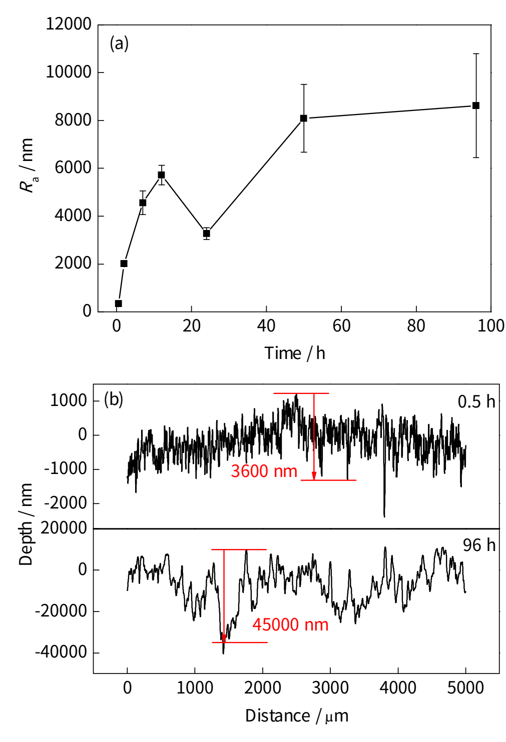


图12 X65钢浸泡不同时间去膜后基体表面的粗糙度随浸泡时间的变化关系以及在0.5和96 h测得的基体表面轮廓图

Fig.12 Changes of roughness R_a of X65 matrix with immersion time after scale-removing (a) and the outline plots of X65 steel after 0.5 and 96 h immersions (b)

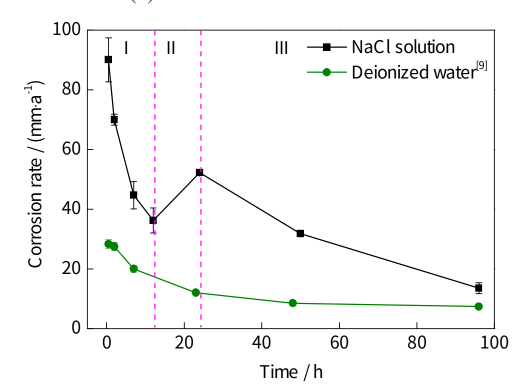
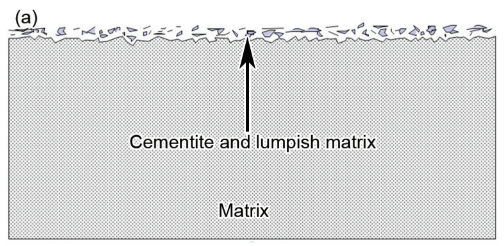
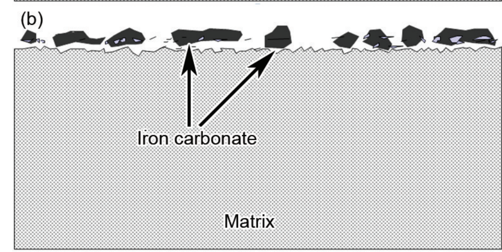


图13 X65钢在9.5 MPa和80 ℃条件下浸泡在含有饱和SC CO_2的NaCl水溶液和去离子水[9]中的腐蚀速率随浸泡时间的变化关系

Fig.13 Changes of corrosion rate of X65 steel in NaCl solution and deionized water[9] saturated with SC CO_2 for various immersion time at 9.5 MPa and 80 ℃





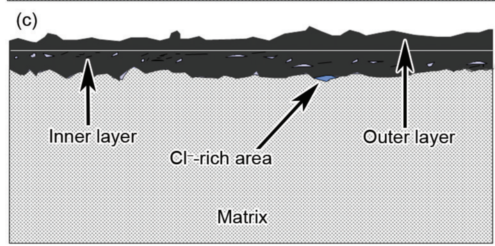


图 14 X65 钢在含有 SC CO_2 的 NaCl 溶液中的腐蚀机制示意图

Fig.14 Corrosion mechanism schematic of X65 steel immersed in NaCl solution saturated with SC CO_2

(a) stage I, 0~12 h, period of fast anodic dissolution of matrix

(b) stage II, 12~24 h, period of initiation of $FeCO_3$ crystal

(c) stage III, 24~168 h, period of protectiveness of corrosion product scale

阶段腐蚀速率升高.

阶段 III: 24~168 h, 腐蚀产物膜保护阶段. 腐蚀产物膜完全覆盖在基体表面, 而且随浸泡时间的延长, 致密性提高, 保护性增加, 使得腐蚀速率快速下降到一个相对较低的位置. 然而, 由于 $FeCO_3$ 膜的阴离子选择透过性, Cl^- 仍然会穿过 $FeCO_3$ 膜到达膜基界面, 促进基体的腐蚀, 所以相对于在去离子水溶液中, X65 钢在 NaCl 溶液中的腐蚀速率仍然很高.

3 结论

(1) 在溶有水的 SC CO_2 相中, X65 钢的腐蚀为 0.8 mm/a, 远低于其在含有 SC CO_2 的 NaCl 水溶液中的腐蚀速率, 但发生局部腐蚀.

(2) Cl^- 的存在显著提高了 X65 钢在 SC CO_2 环境中的腐蚀速率, 使 $FeCO_3$ 颗粒的形状和腐蚀产物膜的组成发生改变.

(3) X65 钢在含有 SC CO_2 的 NaCl 溶液中的腐蚀过程分为 3 个阶段: 第一阶段无 $FeCO_3$ 膜形成, 基体处于快速溶解阶段, Cl^- 与 H_2CO_3, HCO_3^- 的竞争吸附使得基体表面腐蚀不均匀; 第二阶段 $FeCO_3$ 开始沉积, 初期形成的 $FeCO_3$ 膜不完整且与基体黏附性差, 无保护性; 第三阶段 $FeCO_3$ 腐蚀产物膜完全覆盖在基体表面, 对基体的保护性显著增加, 但 Cl^- 仍然可以通过 $FeCO_3$ 膜到达膜基界面, 导致 X65 钢的腐蚀速率远大于在去离子水中的腐蚀速率.

参考文献

[1] Gray L G S, Anderson B G, Danysh M J, Tremaine P G. *Corrosion 1989*, Houston: NACE, 1989: paper No.464

[2] Kermani M B, Morshed A. *Corrosion*, 2003; 59: 659

[3] Nesic S. *Corros Sci*, 2007; 49: 4308

[4] Nesic S, Postlethwaite J, Olsen S. *Corrosion*, 1996; 52: 280

[5] Choi Y S, Nesic S. *Int J Greenhouse Gas Control*, 2011; 5: 788

[6] Cui Z D, Wu S L, Zhu S L, Yang X J. *Appl Surf Sci*, 2006; 252: 2368

[7] Zhang Y C, Qu S P, Pang X L, Gao K W. *Corros Prot*, 2011; 32: 854

(张玉成, 屈少鹏, 庞晓露, 高克玮. 腐蚀与防护, 2011; 32: 854)

[8] Yevtushenko O, Bäβler R. *Corrosion 2014*, Houston: NACE, 2014: paper No.3838

[9] Zhang Y C, Pang X L, Qu S P, Li X, Gao K W. *Corros Sci*, 2012; 59: 186

[10] Choi Y S, Magalhaes A A O, Farelas F, Andrade C D A, Nesic S. *Corrosion 2013*, Houston: NACE, 2013: paper No.2380

[11] Cui Z D, Wu S L, Li C F, Zhu S L, Yang X J. *Mater Lett*, 2004; 58: 1035

[12] Zhang Y C, Gao K W, Schmitt G. *Corrosion 2011*, Houston: NACE, 2011: paper No.11378

[13] Schremp F W, Roberson G R. *Soc Pet Eng J*, 1975; 15: 227

[14] Zhang Y C, Gao K W, Schmitt G. *Mater Perform*, 2011; 50: 62

[15] Yevtushenko O, Bettge F, Bohraus S, Baesslera R, Pfennig A, Kranzmann A. *Process Saf Environ Prot*, 2014; 92: 108

[16] Liu Q Y, Mao L J, Zhou S W. *Corros Sci*, 2014; 84: 165

[17] Chen C F, Lu M X, Zhao G X, Bai Z Q, Yan M L, Yang Y Q. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 848

(陈长风, 路民旭, 赵国仙, 白真权, 严密林, 杨延清. 金属学报, 2003; 39: 848)

[18] Schmitt G. *Corrosion 1984*, Houston: NACE, 1984: paper No.1

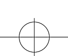
[19] Ikeda A, Mukai S, Uede M. *Corrosion 1984*, Houston: NACE, 1984; 1: 39

[20] Sun J B, Liu W, Yang L Y, Yang J W, Lu M X. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 991

(孙建波, 柳 伟, 杨丽颖, 杨建炜, 路民旭. 金属学报, 2008; 44: 991)

[21] Dugstad A. *Corrosion 2006*, Houston: NACE, 2006: paper No.06111

[22] Tanupabrungsun T, Brown B, Nesic S. *Corrosion 2013:* Houston: NACE, 2013: paper No.2348



[23] Dugstad A. *Corrosion 1998*, Houston: NACE, 1998: paper No.31

[24] Nesic S, Nordsveen M, Nyborg R, Stangeland A. *Corrosion*, 2003; 59: 489

[25] Sun W, Nesic S, Woollam R C. *Corros Sci*, 2009; 51: 1273

[26] Johnson M L, Tomson M B. *Corrosion 1991*, Houston: NACE, 1991: paper No.268

[27] Van Hunnik E W J, Pots B F M, Hendriksen E L J A. *Corrosion 1996*, Houston: NACE, 1996: paper No.6

[28] Hedayat A, Yannacopoulos S, Postlethwaite J. *Corrosion*, 1992; 48: 953

[29] Chen C F, Lu M X, Zhao G X, Bai Z Q, Yan M L, Yang Y Q. *Acta Metall Sin*, 2002; 38: 411
(陈长风, 路民旭, 赵国仙, 白真权, 严密林, 杨延清. 金属学报, 2002; 38: 411)

[30] Ramachandran S, Campbell S, Ward M B. *Corrosion 2000*, Houston: NACE, 2000: paper No.25

(责任编辑:肖素红)

